

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302249

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl. C09B 29/16  
C09B 33/10  
G02B 1/08  
G02B 5/30

(21)Application number : 08-118761

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1996

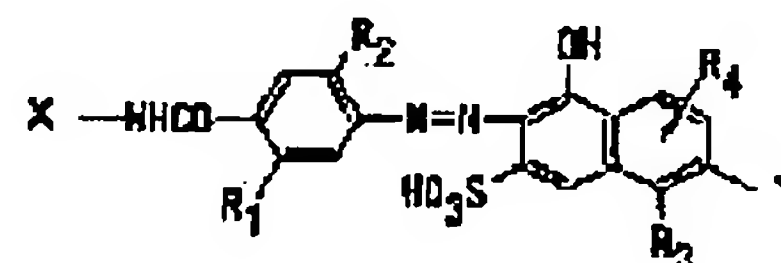
(72)Inventor : OGINO KAZUYA  
HAYASHI SHIGETOSHI  
YOKOYAMA KANEO

(54) AZO COMPOUND AND DYE-BASED POLARIZING FILM COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dye-based polarizing film which has a high polarizing property and excellent durability by incorporating a specific azo compd. into a substrate, for a polarizing film, constituted by a film comprising polyvinyl alcohol or its deriv.

SOLUTION: An azo compd. represented, in the form of a free acid, by the formula (wherein X represents a phenyl group substd. by a sulfone group or a carboxyl group, or a naphthyl group substd. by a sulfo group; R1 and R2 represent each M, a methyl group, or a methoxy group; R3 represents H, an amino group, or a sulfo group; R4 represents H, an amino group, or an acetyl amino group; Y represents H, a sulfo group, -NH-A, -N=N-B; A represents a benzyl, methyl, ethyl, acetyl, or phenyl group; and B represents a phenyl or naphthyl group) is used as a dye for a polarizing film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

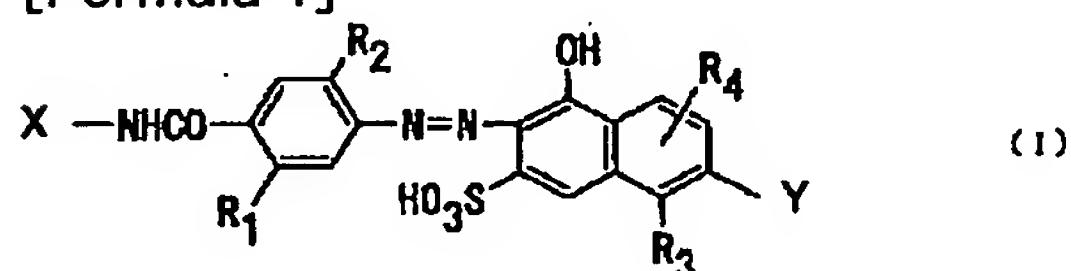
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

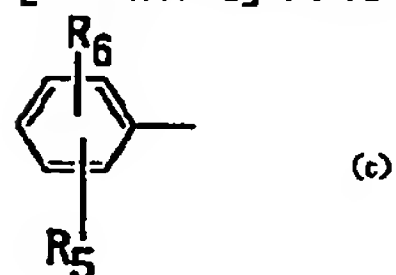
[Claim 1] When expressed with the form of a free acid, it is a general formula (I).

[Formula 1]



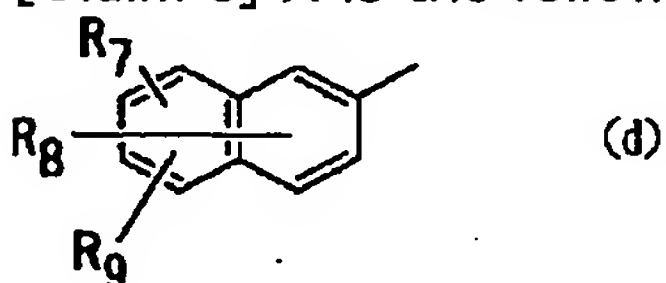
X is replaced by one or more sulfonic groups or carboxy groups among [formula. It is replaced by the phenyl group which may be replaced by still more nearly another substituent, or one or more sulfonic groups. The naphthyl group which may be replaced by still more nearly another substituent is expressed, and it is R1. And R2 In the same or difference A hydrogen atom, a methyl group, or a methoxy machine is expressed, and it is R3. A hydrogen atom, the amino group, or a sulfonic group is expressed, and it is R4. A hydrogen atom, the amino group, or an acetylamino machine is expressed. Y A hydrogen atom, a sulfonic group, following (formula a)-NH-A (a) (A expresses among a formula the benzoyl which may be replaced by the amino group or the hydroxy group, a methyl group, an ethyl group, an acetyl group, or a phenyl group.) the basis shown or following (formula b)-N=N-B (b) (--- B expresses among a formula the phenyl group which may be replaced, or the naphthyl group which may be replaced The basis shown by) is expressed. ] The azo compound come out of and shown.

[Claim 2] X is the following formula (c). [Formula 2]



(--- either R5 or R6 is a sulfonic group or a carboxy group among a formula, and another side expresses a hydrogen atom, a hydroxy group, a four or less carbon number alkyl group, a four or less-carbon number alkoxy group, a sulfonic group, or a carboxy group Azo compound according to claim 1 which is the substitution phenyl group shown by).

[Claim 3] X is the following formula (d). [Formula 3]



(--- the inside of a formula, R7, R8, and R9 are the same --- or although it is different from each other and a hydrogen atom, a hydroxy group, or a sulfonic group is expressed, at least one of R7, R8, and the R9 expresses a sulfonic group Azo compound according to claim 1 which is the substitution naphthyl group shown by).

[Claim 4] Y --- following (formula e)-N=N-B' [ ] (e) (--- B' expresses among a formula the phenyl group replaced by the substituent chosen from the group which consists of a non-replaced phenyl group or a four or less carbon number alkyl group, a four or less-carbon number alkoxy group, a hydroxy group, a

nitro group, a chlorine atom, a carboxy group, the amino group, a sulfonic group, and a substitution amino group Azo compound according to claim 1 to 3 which is the basis shown by).

[Claim 5] Y -- following (formula f)-N=N-B'' -- (f) (-- B'' expresses among a formula the naphthyl group which may be replaced by at least one sulfonic group, and may be replaced by the substituent chosen from the group which consists of the amino group, a substitution amino group, and a hydroxy group further Azo compound according to claim 1 to 3 which is the basis shown by).

[Claim 6] R1 And R2 Azo compound according to claim 1 to 5 which is a hydrogen atom.

[Claim 7] The color system polarization film which comes to contain an azo compound according to claim 1 to 6 in a polarization film base material.

[Claim 8] The color system polarization film which comes to contain at least one sort of the organic dye of at least one sort and others of an azo compound according to claim 1 to 6 in a polarization film base material.

[Claim 9] The color system polarization film according to claim 7 or 8 whose polarization film base material is the film which consists of polyvinyl alcohol or its derivative.

---

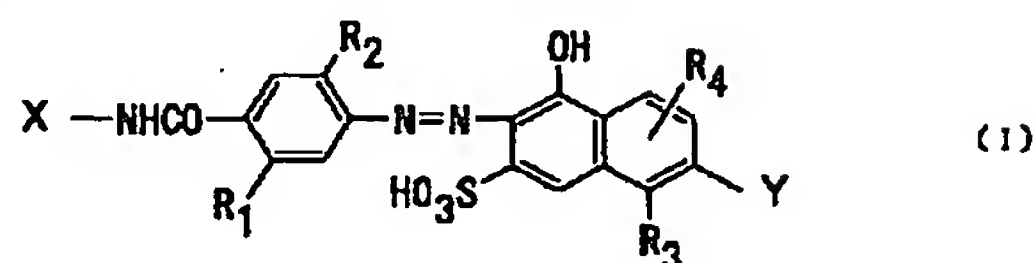
[Translation done.]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で表すと、一般式(I)

【化1】



〔式中、Xは1個以上のスルホ基若しくはカルボキシ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は1個以上のスルホ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいナフチル基を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は相異なり、水素原子、メチル基又はメトキシ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アミノ基又はスルホ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、アミノ基又はアセチルアミノ基を表し、Yは水素原子、スルホ基、下記式(a)



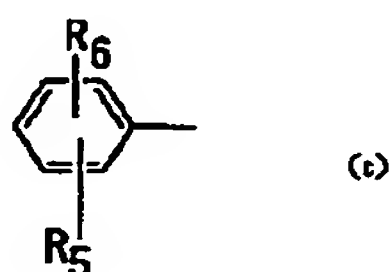
〔式中、Aはアミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよいベンゾイル基、メチル基、エチル基、アセチル基又はフェニル基を表す。〕で示される基、又は下記式(b)



〔式中、Bは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表す。〕で示される基を表す。〕で示されるアゾ化合物。

【請求項2】Xが、下記式(c)

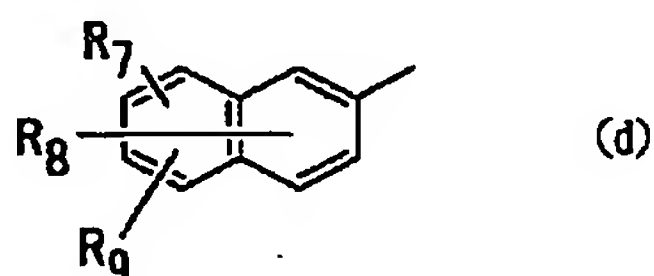
【化2】



〔式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の一方はスルホ基又はカルボキシ基であり、他方は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基を表す。〕で示される置換フェニル基である請求項1に記載のアゾ化合物。

【請求項3】Xが、下記式(d)

【化3】



〔式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は同一又は相異なって水素原子、ヒドロキシ基若しくはスルホ基を表すが、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>の少なくとも1つはスルホ基を表す。〕で示される置換ナフチル基である請求項1に記載のアゾ化合物。

(2)

【請求項4】Yが、下記式(e)



〔式中、B'は無置換フェニル基又は、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、塩素原子、カルボキシ基、アミノ基、スルホ基及び置換アミノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたフェニル基を表す。〕で示される基である請求項1～3のいずれかに記載のアゾ化合物。

【請求項5】Yが、下記式(f)



〔式中、B''は少なくとも1個のスルホ基で置換され、さらにアミノ基、置換アミノ基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいナフチル基を表す。〕で示される基である請求項1～3のいずれかに記載のアゾ化合物。

【請求項6】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、水素原子である請求項1～5のいずれかに記載のアゾ化合物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のアゾ化合物を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【請求項8】請求項1～6のいずれかに記載のアゾ化合物の少なくとも1種及びその他の有機染料の少なくとも1種を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【請求項9】偏光膜基材が、ポリビニルアルコール又はその誘導体からなるフィルムである請求項7又は8に記載の染料系偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染料、特に偏光膜用の染料として有用なアゾ化合物及びそれを含有してなる染料系偏光膜に関するものである。

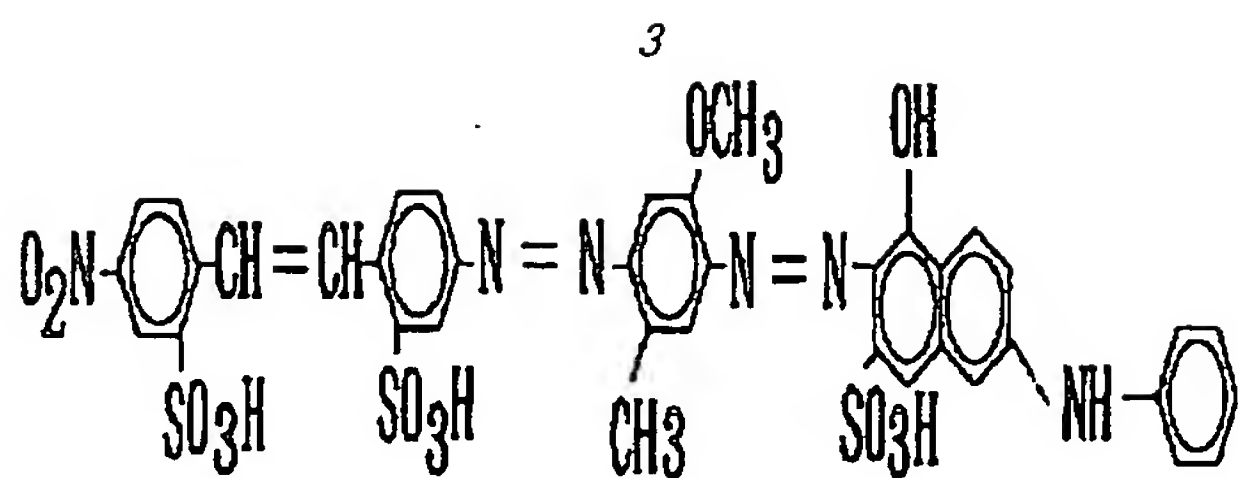
【0002】

【従来の技術】偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエん系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性及び水に対する耐久性が劣るため、高温で且つ高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。熱に対する耐久性及び水に対する耐久性を向上させるために、ホルマリン又はホウ酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが、未だ十分とはいえない。一方、二色性染料を用いた染料系偏光膜としては、下記式

【0003】

【化4】





【0004】で示される水溶性ジスアゾ染料等を用いて偏光膜を製造したことが、例えば特開昭59-145255号公報に記載されている。

【0005】

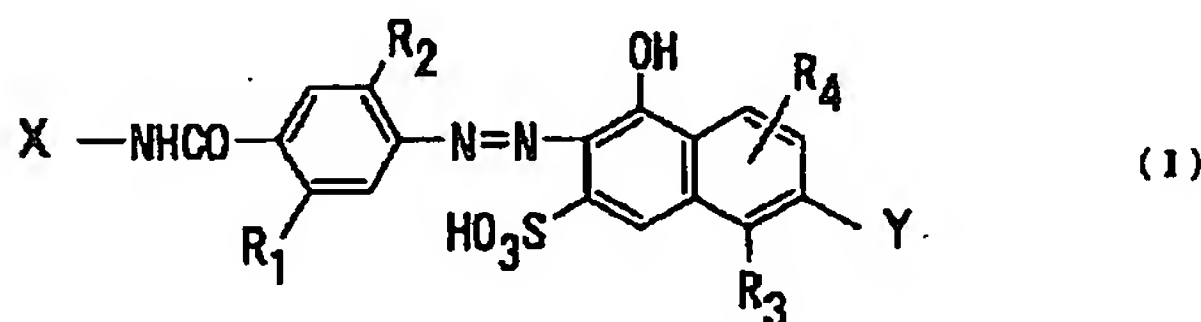
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、当該水溶性染料を含有してなる染料系偏光膜は偏光性能や耐久性等の観点から、必ずしも満足なものではない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特に染料系偏光膜に用いた場合に偏光性能や高温・高湿条件下の耐久性等に優れる偏光膜を与え、又、偏光膜を製造する際の染色性に優れる化合物を提供すべく鋭意検討した結果、特定構造のアゾ化合物が有効であることを見出して、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、遊離酸の形で表すと、一般式(I)

【0007】

【化5】



【0008】〔式中、Xは1個以上のスルホ基若しくはカルボキシ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいフェニル基、又は1個以上のスルホ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいナフチル基を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は相異なり、水素原子、メチル基又はメトキシ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アミノ基又はスルホ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、アミノ基又はアセチルアミノ基を表し、Yは水素原子、スルホ基、下記式(a)

—NH—A (a)

(式中、Aはアミノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよいベンゾイル基、メチル基、エチル基、アセチル基又はフェニル基を表す。)で示される基、又は下記式(b)

—N=N—B (b)

(式中、Bは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表す。)で示される基を表す。)で示されるアゾ化合物、当該アゾ化合物を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜、及び、前記アゾ化合物とその他の有機染料を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜を提供するものである。

(3)

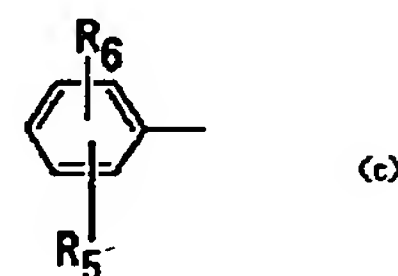
4

【0009】

【発明の実施の形態】一般式(I)において、Xは1個又は複数のスルホ基若しくはカルボキシ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいフェニル基、或いは、1個又は複数のスルホ基で置換され、さらに別の置換基で置換されていてもよいナフチル基であり、ここで、フェニル基及びナフチル基の別の置換基は複数個であってもよい。Xで示される置換されたフェニル基としては、例えば、下記式(c)

10 【0010】

【化6】

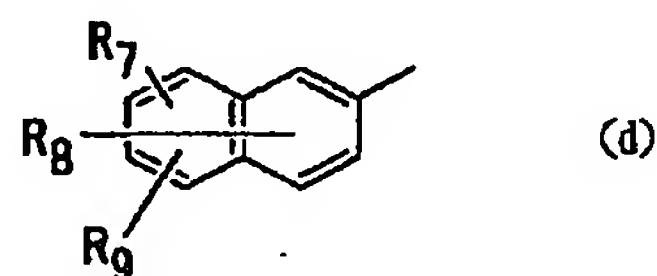


【0011】(式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の一方はスルホ基又はカルボキシ基であり、他方は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基を表す。)で示される置換フェニル基が、好ましく挙げられる。式(c)で示される置換フェニル基の中でも、1個のスルホ基又はカルボキシ基で置換されたフェニル基が特に好ましい。同じく、Xで示される置換されたナフチル基としては、例えば、下記式(d)

20

【0012】

【化7】



30

【0013】(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は同一又は相異なって、水素原子、ヒドロキシ基若しくはスルホ基を表すが、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>の少なくとも1つはスルホ基を表す。)で示される置換ナフチル基が好ましく挙げられる。式(d)で示される置換ナフチル基の中でも、1～2個のスルホ基で置換されたナフチル基が特に好ましい。

40

【0014】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一又は相異なって、水素原子、メチル基又はメトキシ基を表すが、好ましいR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子である。

【0015】Yとしては、前記の式(a)又は(b)で示される基が好ましい。

【0016】式(b)で示される基としては、特に、下記式(e)

—N=N—B' (e)

(式中、B'は無置換フェニル基又は、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、塩素原子、カルボキシ基、アミノ基、

50

5

スルホ基及び置換アミノ基からなる群より選ばれる置換基で置換されたフェニル基を表す。) で示される基、又は下記式(f)

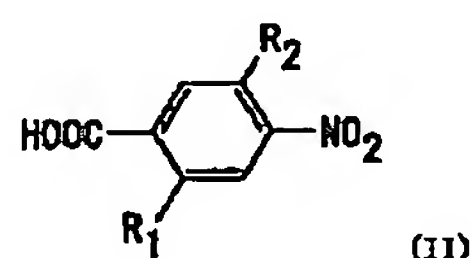


(式中、B'' は少なくとも1個のスルホ基で置換され、さらにアミノ基、置換アミノ基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれる置換基で置換されていてもよいナフチル基を表す。) で示される基が好ましい。ここで、B' が置換アミノ基で置換されたフェニル基の場合、置換アミノ基の好ましい置換基としてはメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、アセチル基、スルホメチル基又はカルバモイル基が挙げられる。又、B'' が置換アミノ基で置換されたナフチル基の場合、置換アミノ基の好ましい置換基としてはメチル基、エチル基又はアセチル基が挙げられる。B' で表される置換フェニル基の好ましい置換基としては、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アミノ、アセチルアミノ、ヒドロキシ、ニトロ、塩素、カルボキシ及びスルホ等が挙げられる。

【0017】一般式(I) で示されるアゾ化合物は、例えば、以下に述べる(i) 又は(ii)の方法により製造することができる。即ち、(i) 一般式(II)

【0018】

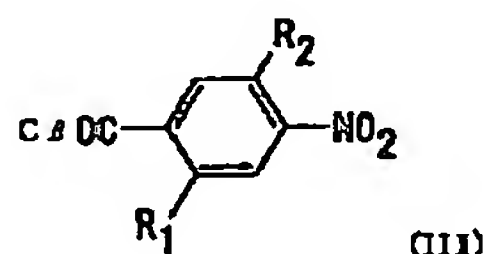
【化8】



【0019】(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は前記の意味を表す。) で示される化合物を公知の方法により酸クロライドとし、一般式(III)

【0020】

【化9】



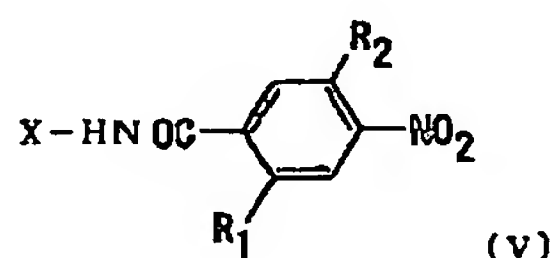
【0021】(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は前記の意味を表す。) で示される化合物を得る。次いで、当該化合物と一般式(IV)



(式中、Xは前記の意味を表す。) で示される化合物を反応させた後、公知の方法により還元して一般式(V)

【0022】

【化10】



【0023】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及びXは前記の意味を

(4)

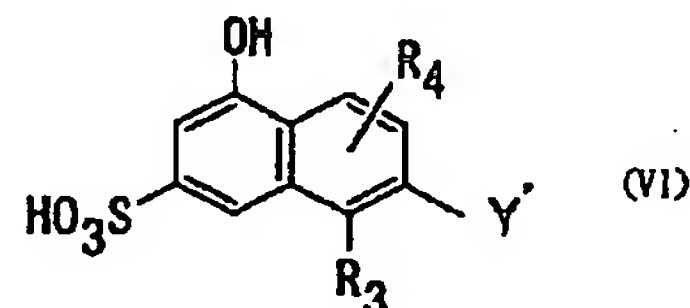
6

表す。) で示される化合物を得る。次いで、当該化合物をジアゾ化して、ジアゾ化物を得る。

【0024】さらに、前記ジアゾ化物を一般式(VI)

【0025】

【化11】



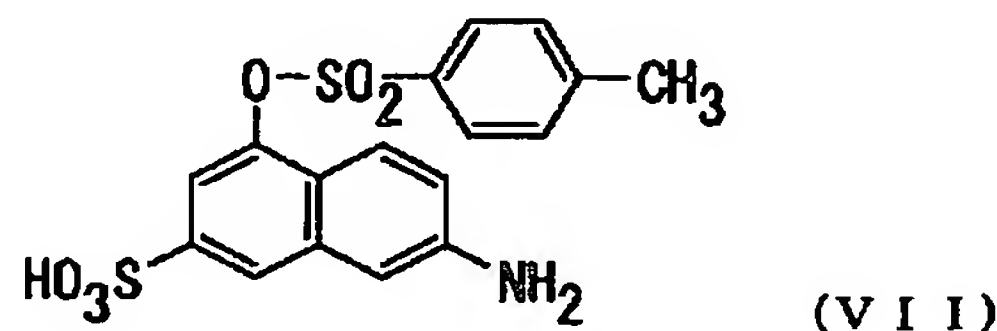
【0026】(式中、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> は前記の意味を表し、Y' は水素原子、スルホ基又は式(a) で示される基を表す。) で示される化合物とカップリングさせることにより、Yが水素原子、スルホ基又は式(a) で示される基であるアゾ化合物を製造することができる。

【0027】又、(ii) Yが式(b) で示される基であるアゾ化合物は、下記①及び②の2つの方法により製造することができる。

①まず、3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸とp-トルエンスルホン酸クロライドを反応させて得られる式(VII)

【0028】

【化12】



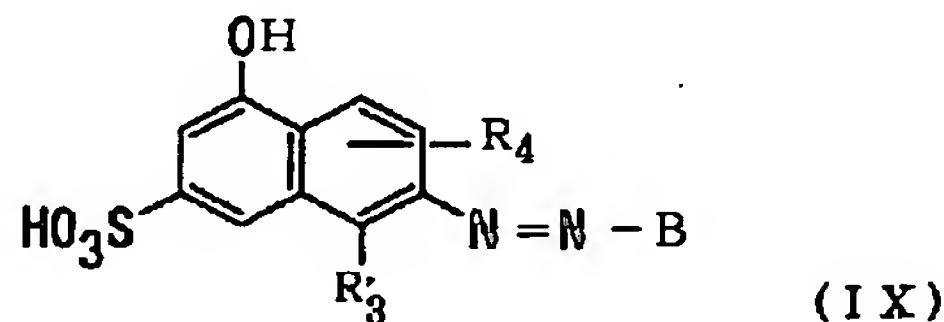
【0029】で示される化合物をジアゾ化し、このジアゾ化物と、一般式(VIII)



(式中、Bは前記の意味を表す。) で示される化合物又は該化合物のω-メタンスルホン化物とをカップリング反応させる。次いで、カップリング生成物を加水分解し、得られる一般式(IX)

【0030】

【化13】



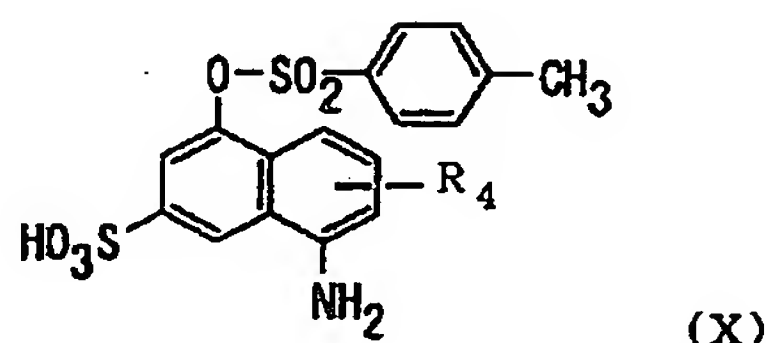
【0031】(式中、R<sub>4</sub> 及びBは前記の意味を表し、R<sub>3</sub> は水素原子又はスルホ基を表す。) で示されるモノアゾ化合物を、(i)の方法で製造した、一般式(V) で示される化合物の還元生成物のジアゾ化物とカップリングさせて、目的とするアゾ化合物を得ることができる。



②4-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸とp-トルエンスルホン酸クロライドを反応させて得られる式(X)

【0032】

【化14】



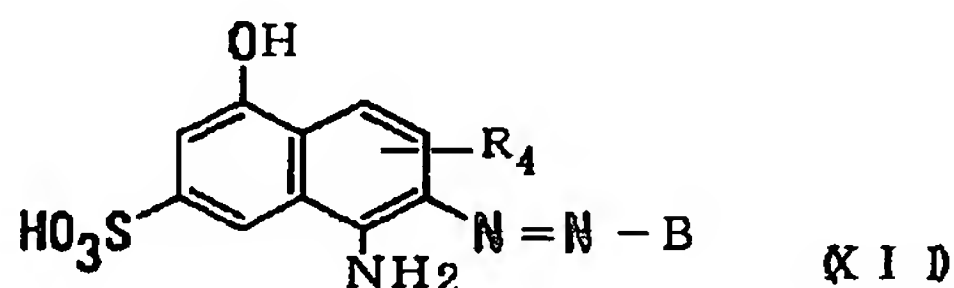
【0033】(式中、R<sub>4</sub>は前記の意味を表す。)で示される化合物と、一般式(XI)

NH<sub>2</sub>-B (XI)

(式中、Bは前記の意味を表す。)で示される化合物のジアゾ化物とをカップリング反応させる。次いで、カップリング生成物を加水分解し、得られる一般式(XII)

【0034】

【化15】



【0035】(式中、B及びR<sub>4</sub>は前記と同じ意味を表す。)で示されるモノアゾ化合物を、さらに(i)の方法で製造した、一般式(V)で示される化合物の還元生成物のジアゾ化物とカップリングさせて、目的とするアゾ化合物を得ることができる。

【0036】一般式(II)で示される化合物としては、例えば、4-ニトロ安息香酸、4-ニトロ-3-ヒドロキシ安息香酸、4-ニトロ-3-メチル安息香酸、4-ニトロ-3-メトキシ安息香酸、4-ニトロ-2,5-ジメチル安息香酸等が挙げられる。

【0037】一般式(IV)で示される化合物としては、例えば、1-アミノベンゼン-2-, 3-又は4-スルホン酸、1-アミノベンゼン-2, 4-ジスルホン酸、1-アミノベンゼン-2, 5-ジスルホン酸、1-アミノ-2-, 3-又は4-安息香酸、5-アミノイソフタル酸、4-アミノイソフタル酸、2-アミノ-4-スルホ安息香酸、2-アミノ-5-スルホ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、1-アミノベンゼン-2-メチル-4-スルホン酸、1-アミノベンゼン-2-メトキシ-4-スルホン酸、1-アミノベンゼン-2-メトキシ-5-スルホン酸、1-アミノベンゼン-4-メトキシ-5-スルホン酸、1-アミノベンゼン-2-メトキシ-5-メチル-4-スルホン酸、1-アミノナフタレン-4-, 5-, 6-, 7-又は8-スルホン酸、2-アミノナフタレン-1-, 8-, 7-, 6-又は5-スルホン酸、1-アミノナフタレン-4,

(5)

7-, 4-, 6-, 3-, 7-, 3-, 8-又は3, 6-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-4-, 8-, 6-, 8-, 3-, 6-, 1-, 5-又は5, 7-ジスルホン酸、1-アミノナフタレン-3, 6, 8-トリスルホン酸、2-アミノナフタレン-3, 6, 8-又は4, 6, 8-トリスルホン酸、2-アミノナフタレン-5-ヒドロキシ-7-スルホン酸、2-アミノナフタレン-8-ヒドロキシ-6-スルホン酸等が挙げられる。

【0038】式(VI)で示される化合物としては、例えば、1-ヒドロキシナフタレン-6-アミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-7-アミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-5-アミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-7-アミノ-3, 6-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-アミノ-3, 5-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-8-アミノ-3, 5-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-8-アミノ-3, 6-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-8-アセチルアミノ-3, 5-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-8-アセチルアミノ-3, 6-ジスルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-メチルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-エチルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-ジメチルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-ジエチルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-アセチルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-フェニルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-ベンゾイルアミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-(4-, 3-又は2-ヒドロキシベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸、1-ヒドロキシナフタレン-6-(4-, 3-又は2-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸等が挙げられる。

【0039】式(VIII)で示される化合物としては、例えば、1-アミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-メチルベンゼン、1-アミノ-2-又は3-メチルベンゼン、1-アミノ-2-又は3-エチルベンゼン、1-アミノ-2-又は3-メトキシベンゼン、1-アミノ-2-又は3-エトキシベンゼン、1-アミノ-3-アセチルアミノベンゼン、1-アミノ-3-カルバモイルアミノベンゼン、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、1-アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-アミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、1-アミノ-3-メチルスルホニルアミノベンゼン、1-アミノ-2-メトキシ-5-アセチルアミノベンゼン、1-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-, 3-又は4-メチルベンゼン、2-ヒドロキシ安息香酸、1-アミノ-2-又は3-ヒドロキシベンゼン、1-ジエチルアミノ-3-ヒ

9

ドロキシベンゼン等のアニリン及びその誘導体、フェノール及びその誘導体、アミノフェノール及びその誘導体が挙げられ、さらに式(VI)で例示した化合物も挙げられる。

【0040】式(XI)で示される化合物としては、例えば、1-アミノベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-スルファモイルベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-クロロベンゼン、1-アミノ-2-, 5-ジクロロベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-ブロモベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-メチルベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-エチルベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-メトキシベンゼン、1-アミノ-2-, 3-又は4-エトキシベンゼン、1-アミノ-4-ジ(β-ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、1-アミノ-4-ニトロベンゼン、1-アミノ-4-アセチルアミノベンゼン、及び式(IV)で例示した化合物等が挙げられる。

【0041】このようにして得られる式(I)で示されるアゾ化合物は遊離酸の形で用いてもよいが、通常は、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましく、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、アルキルアミン塩などの形で用いることもできる。又、式(I)で示されるアゾ化合物は、他の有機染料と併用することにより色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよく、例えばカラーインデックスに記載の次のようなものが例示される。シー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー44、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107、シー・アイ・ダイレクト・レッド2、シー・アイ・ダイレクト・レッド31、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、及びシー・アイ・ダイレクト・レッド247

【0042】本発明の染料系偏光膜は、式(I)で示される化合物からなる、あるいは、さらに他の有機染料をも含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、製造することができる。式(I)で示されるアゾ化合物に加えて、他の有機染料を用いる場合、それぞれの配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式(I)で示されるアゾ化合物の重量を基準として、他の有機染料を合計で0.1～5重量倍の範囲で用いるのが好ましい。高分子フィルムとしては例えば、ポリビニルアルコール又はその誘導体、これらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの、EVA(エチレン/ビニルアセテート)樹脂、ケン化EVA樹脂、ナイロン樹脂、ポリ

(6)

10

エステル樹脂などからなるものが利用される。なかでも、ポリビニルアルコール又はその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から、好適に用いられる。このような高分子フィルムに二色性染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は例えば次のようにして行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001～10重量%の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば芒硝を1～10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を採用してもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行ってもよい。二色性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を1～15重量%、好ましくは5～10重量%の範囲とし、処理は30～80℃、好ましくは50～75℃の温度範囲で行われる。さらには必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0043】このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面又は両面に、光学的透明性及び機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム又は、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂もしくはポリアミド系樹脂からなるフィルム処理したものなどが用いられる。

【0044】このようにして、高い偏光性能を有し、且つ水及び熱に対する耐久性に優れた偏光膜を得ることができる。又、式(I)で示されるアゾ化合物と他の有機染料を併用することによって、水及び熱に対する耐久性に優れた中性色の偏光膜を得ることができる。

【0045】

【発明の効果】本発明のアゾ化合物は偏光膜基材に対して良好な親和性を有しており、染色性が優れている。従って、染料、特に偏光膜用の染料として有用である。そして、この化合物を含有する染料系偏光膜は高い偏光性能を有し且つ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐久性を必要とする屋外用途

11

(特に自動車に搭載される場合)、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途などに好適である。

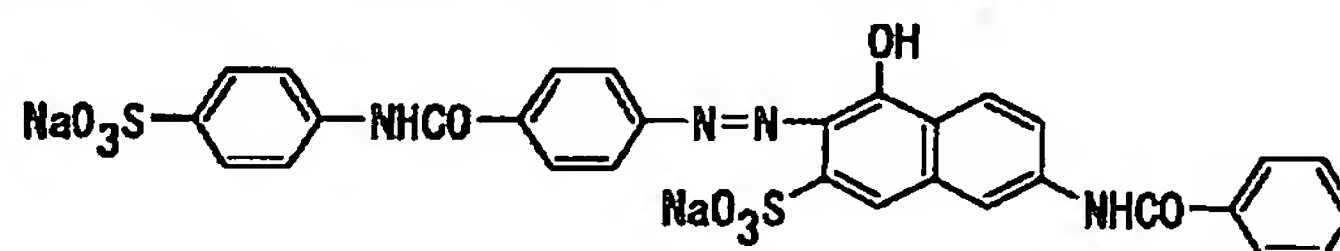
【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%及び部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0047】実施例1

スルファニル酸34.6部を水1000部に分散させ、28%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH7とし溶解させる。次いで4-ニトロ塩化ベンゾイル37.1部を少量ずつ加え、この間28%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えることによりpH7付近を保持する。さらに12時間反応させる。次いで塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過する。

【0048】水1400部に鉄粉30部、硫酸第1鉄(7水和物)5部を加え、分散させ85℃に加熱する。次いで先に得られた結晶を少量ずつ加え、85℃、7時間反応させる。次いで60℃まで冷却した後、28%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH10とし、不溶解物を濾過して除く。得られた濾液に35%塩酸を加えてpH7とし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結



【0052】この化合物は、水性媒体中で $\lambda_{\max}$  491 nmを示した。

【0053】実施例2

1-ヒドロキシナフタレン-5-アミノ-3-スルホン酸12.0部を水200部に分散させた後、苛性ソーダ6部を加え、次いで塩化トシル9.6部を加えて35~40℃で1時間攪拌し、反応液を得る。一方、4-アセチルアミノアニリン7.5部を水100部に分散させる。35%塩酸5.2部を加え、次いで氷を添加して内容物の温度を5℃とした後、35%塩酸11部、亜硝酸ソーダ3.5部を加えてジアゾ化する。過剰の亜硝酸ソーダをスルファミン酸を加えて消去した後、先に得た反応液中に10~15℃で、過剰の亜硝酸ソーダ消去後のジアゾ化液を注入した。注入後、エタノール100部を加え、次いで15%炭酸ソーダ溶液を加えてpH3とし、15%炭酸ソーダ溶液を適宜加えることによりこのpHを維持しながら、カップリング反応を完結させる。次いで、苛性ソーダ16部を加え、80~90℃で加温攪拌して加水分解させた。室温まで冷却後、35%塩酸を加えて弱アルカリ性にし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過して下記構造で示される中間体化合物(2)を得た。

【0054】

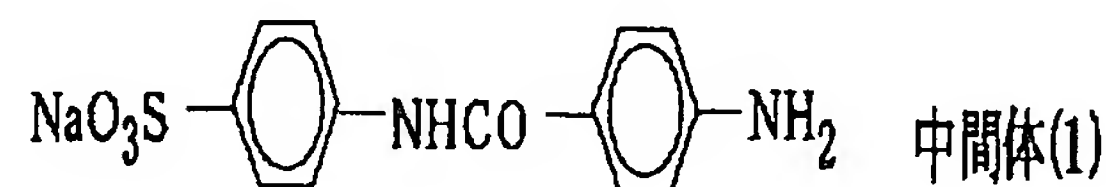
(7)

12

\* 晶を濾過して下記構造の中間体(1)を得た。

【0049】

【化16】



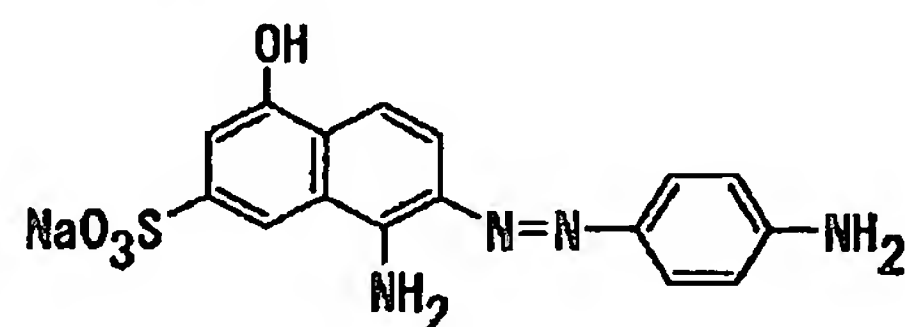
【0050】水150部に上記中間体(1)15.7

部、28%水酸化ナトリウム水溶液7部を加えて溶解させ、この溶液に35%亜硝酸ナトリウム水溶液10.9部を加え、次いで35%塩酸26部を加えて20~30℃でジアゾ化する。過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸を加えて消去し、ジアゾ溶液を得る。一方、1-ヒドロキシナフタレン-6-ベンゾイルアミノ-3-スルホン酸17.2部を水200部に加え、10~15℃で炭酸ナトリウムを加えてpH8.5とし、炭酸ナトリウムでこのpHを保持しながら先に得たジアゾ溶液を注入し、攪拌してカップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、析出した結晶を濾過して下記構造のアゾ化合物を得た。

【0051】

【化17】

【化18】



(2)

【0055】上記中間体化合物(2)26部を水100部に加え、さらに28%苛性ソーダ溶液を加えてpH9としてモノアゾ溶液を得た。一方、実施例1で得た中間体(1)15.7部を水150部に加え、28%苛性ソーダ7部を加えて溶解させた後、35%亜硝酸ソーダ10.9部を加え、次いで35%塩酸26部を加えて20~30℃でジアゾ化する。過剰の亜硝酸ソーダをスルファミン酸で消去してジアゾ液を得た。このジアゾ液を10~15℃で先のモノアゾ溶液中に注入し、この間、28%苛性ソーダを適宜加えてこのpHを維持しながら、カップリング反応させた。次いで、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過して、下記構造で示されるアゾ化合物を得た。

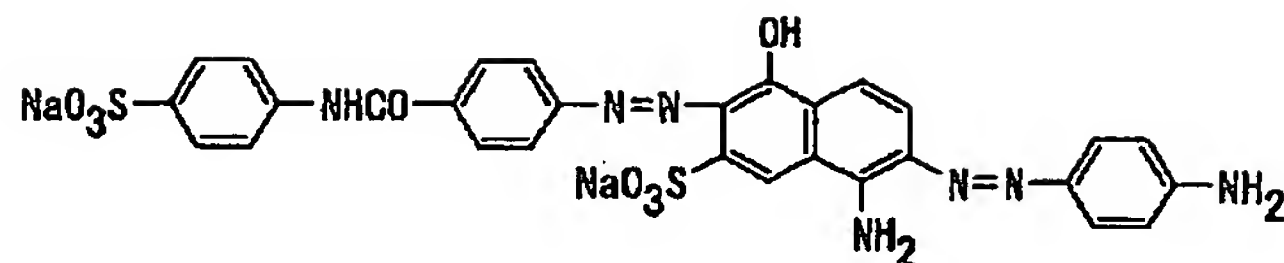
【0056】

【化19】



(8)

13



14

【0057】この化合物は、水性媒体中で $\lambda_{\max}$ 597nmを示した。

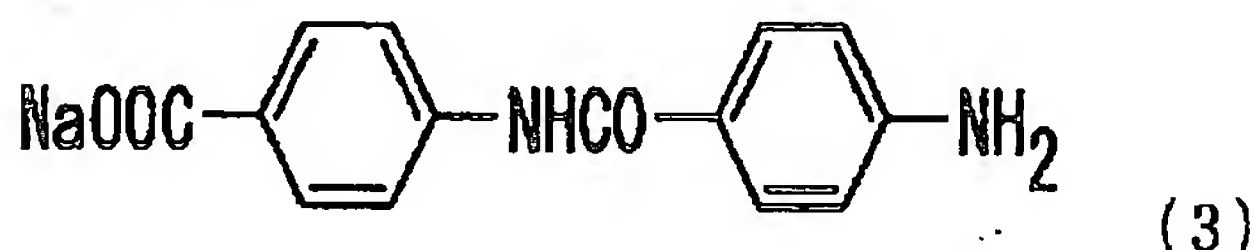
【0058】実施例3

4-アミノ安息香酸27.5部を水1000部に分散させ、28%苛性ソーダを加えてpHを9とした。次いで、4-ニトロ塩化ベンゾイル37.1部を少量ずつ加え、この間、28%苛性ソーダを適宜加えてpH8近辺を維持した。さらに、12時間反応後、塩析し、次いで濾過して結晶を得た。

【0059】水1400部に鉄粉30部、硫酸第1鉄(7水和物)5部を加え、分散させ85℃に加熱する。次いで先に得られた結晶を少量ずつ加え、85℃、7時間反応させる。次いで60℃まで冷却した後、28%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH10とし、不溶解物を濾過して除く。得られた濾液に35%塩酸を加えてpH7とし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過して下記構造の中間体(3)を得た。

【0060】

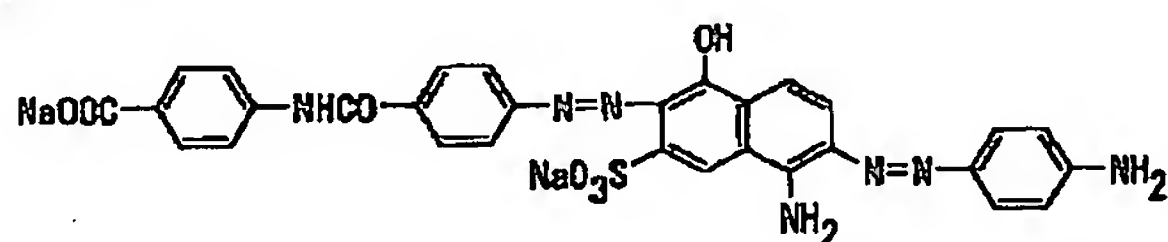
【化20】



【0061】水150部に上記中間体(3)13.9部、28%水酸化ナトリウム水溶液7部を加えて溶解させ、この溶液に35%亜硝酸ナトリウム水溶液10.9部を加え、次いで35%塩酸26部を加えて20~30℃でジアゾ化する。過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸を加えて消去し、ジアゾ溶液を得る。一方、先に得た中間体化合物(2)26部を水100部に加え、さらに28%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH9とする。これに、10~15℃で、先に得たジアゾ溶液を注入し、この間、28%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて、このpHを保持しながら攪拌してカップリング反応させた。塩化ナトリウムで塩析し、析出した結晶を濾過して下記構造のアゾ化合物を得た。

【0062】

【化21】



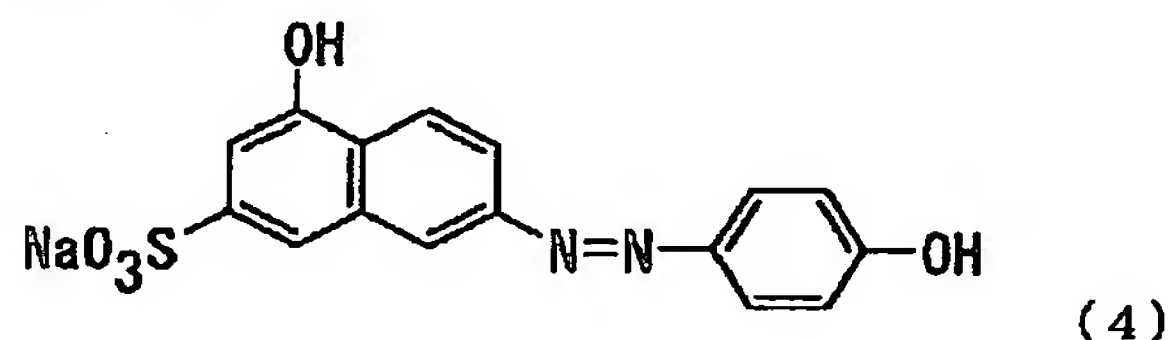
【0063】この化合物は、水性媒体中で $\lambda_{\max}$ 597nmを示した。

【0064】実施例4

1-ヒドロキシナフタレン-6-アミノ-3-スルホン酸12.0部を水150部に分散させた後、苛性ソーダ6部を加え、次いで塩化トシル9.6部を加えて35~40℃で1時間攪拌する。次いで、氷を加えて5℃とした後、35%塩酸21部、亜硝酸ソーダ3.5部を加えてジアゾ化する。次いで、フェノール4.7部を加えた後、苛性ソーダを加えてpH9とし、5~10℃で攪拌して、カップリング反応を完結させる。次いで、苛性ソーダ3部を加え、80℃で3時間攪拌して加水分解させた。室温まで冷却後、35%塩酸を加えてpH7にし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過して下記構造で示される中間体(4)を得た。

【0065】

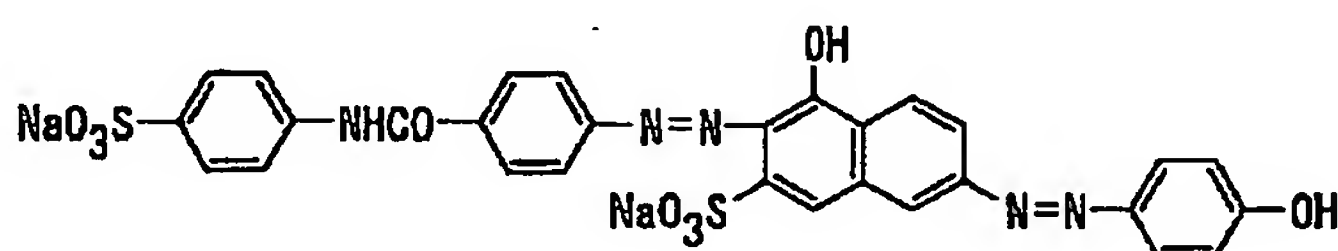
【化22】



【0066】一方、実施例1で得た中間体(1)15.7部を水150部に加え、28%苛性ソーダ7部を加えて溶解させた後、35%亜硝酸ソーダ10.9部を加え、次いで35%塩酸26部を加えて20~30℃でジアゾ化する。過剰の亜硝酸ソーダをスルファミン酸で消去してジアゾ液を得た。上記中間体(4)18.3部を水100部に加え、さらに28%苛性ソーダを加えてpH8とする。これに、上記ジアゾ液を10~15℃で注入し、この間、28%苛性ソーダを適宜加えてpH7近辺を維持しながら、カップリング反応させた。次いで、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を濾過して、下記構造で示されるアゾ化合物を得た。

【0067】

【化23】



(9)

15

【0068】厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム（クラレビニロン#7500、（株）クラレ製品）を縦一軸に5倍の延伸を実施し、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、先に得たアゾ化合物を0.025%、染色助剤である芒硝を2.0%の濃度とした65℃水溶液に浸漬した。さらにホウ酸濃度を7.5%とした65℃水溶液に5分浸漬したのち、取り出して20℃の水で20秒間洗浄を行い、50℃で乾燥することにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜のλmaxは520nmであり、この偏

\* 10

16

\* 光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性をしめした。

【0069】実施例5

実施例4で用いたアゾ化合物の代わりに、実施例1～3で得られたアゾ化合物を用いて、実施例4と同様の方法により偏光膜を得た。得られた偏光膜のλmaxを下表に示す。

【0070】

【表1】

アゾ化合物	偏光膜のλmax (nm)
実施例1の化合物	500
実施例2の化合物	620
実施例3の化合物	620

【0071】実施例6

実施例5で用いたアゾ化合物の代わりに、実施例1～4と同様の方法により得られた下表の第2欄に示されるアゾ化合物を用いて、実施例4と同様の方法により偏光膜を得た。なお、表中の色相は偏光膜での色相である。得

20 られた偏光膜はそれぞれ高温且つ高湿の条件下での耐久性に優れていた。

【0072】

【表2】

番号	構造式	λmax
1		500
2		500
3		500